

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-025325

(43)Date of publication of application : 27.01.1998

(51)Int.Cl.

C08G 18/08

C08G 18/30

C08L 75/04

C09J175/04

(21)Application number : 08-183234

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 12.07.1996

(72)Inventor : HASEGAWA TAKESHI
TODA TOMOMOTO

(54) URETHANE EMULSION AND AQUEOUS ADHESIVE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a urethane emulsion not only excellent in water resistance but also excellent in adhesivity to highly uneven adherends by dispersing a specific urethane (pre)polymer and an adhesivity-imparting resin in water.

SOLUTION: This urethane elusion is produced by dispersing (A) a self- emulsive urethane polymer and/or a self-emulsifiable urethane prepolymer and (B) an adhesivity-imparting resin in water. The urethane polymer and/or the urethane prepolymer are obtained by reacting (i) a polyisocyanate with (ii) a compound having at least one kind of hydrophilic group selected from an ionic group, a nonionic group and a latent ionic group in the molecular and further having two or more active hydrogen atoms capable of reacting with the isocyanate group and (iii) a compound having a number-average mol.wt. of 6000-50000 and having two or more active hydrogen atoms capable of reacting with the isocyanate group. The component (i) is preferably 1,4-tetramethylene diisocyanate, etc.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It has at least one or more sorts of hydrophilic radicals among an ionicity radical, a nonionic radical, and a potential ionicity radical in the poly isocyanate compound (A) and intramolecular. And the compound which has an isocyanate radical and two or more active hydrogen which can react (B), And the urethane polymer and/or the urethane prepolymer which have the self-emulsifiability which consists of a compound (C) which has two or more active hydrogen which number average molecular weight is in the range of 6000-50000, and can react with an isocyanate radical. The urethane emulsion obtained by distributing a tackifier underwater.

[Claim 2] Aquosity adhesives characterized by including an urethane emulsion according to claim 1 as a principal component.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] The water resisting property is not only raised more to the detail, but this invention relates to an urethane emulsion and aqueosity adhesives excellent in the adhesion over an inorganic material or a porous material, or an adhesive property about the aqueosity adhesives which used this urethane emulsion for the urethane emulsion list which can be used for a binder or adhesives, a coating, or a coating agent.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since it excels in the adhesion and the adhesive property over a covering side and is suitable for many applications, the binder and adhesives of a solvent system using an organic solvent are used broadly. However, since it has troubles, such as the danger of aggravation of the air pollution by the vaporization of the organic solvent currently used, and work environment, and an outbreak of a fire, conversion in a binder and adhesives using water as a solvent is advanced in recent years.

[0003] However, generally drainage system adhesives had the fault that a water resisting property was low compared with solvent type adhesive. As what solves this problem, the manufacture approach of the urethane system aqueosity dispersing element of the self-emulsifiability which comes to introduce a carboxyl group into a polyurethane chain is indicated by JP,3-21626,A. Here, the urethane system aqueosity dispersing element of self-emulsifiability is obtained by making a carboxyl group content urethane prepolymer react to basic organic compound lists, such as dimethylethanolamine, with expanding agents, such as water and/or diamines, under existence of a solvent and water, and deliquoring it under reduced pressure.

[0004] However, in the urethane system aqueosity dispersing element obtained by the approach given in the above-mentioned advanced technology, since many polar groups, such as a urethane bond and urea, exist, it is the three-dimensional structure particle dispersing element with which particulate materials were connected. Consequently, since a particle became comparatively hard, there was a fault that the adhesion and the adhesive property over an ingredient with the big irregularity of a front face like an inorganic material or a porous material were low.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention cancels the fault of the conventional technique mentioned above, and it not only excels in the water resisting property, but it is to offer the aqueosity adhesives using an urethane emulsion and this urethane emulsion excellent in the adhesion over wide range adherends, such as a metal and plastics, and an adhesive property, the adhesion over an ingredient with the especially big irregularity of front faces, such as an inorganic material, a metal, and a porous material, and an adhesive property.

[0006]

[Means for Solving the Problem] The urethane emulsion concerning invention according to claim 1 It has at least one or more sorts of hydrophilic radicals among an ionicity radical, a nonionic radical, and a potential ionicity radical in the poly isocyanate compound (A) and intramolecular. And the compound which has an isocyanate radical and two or more active hydrogen which can react (B), And the urethane polymer and/or the urethane prepolymer which have the self-

emulsifiability which consists of a compound (C) which has two or more active hydrogen which number average molecular weight is in the range of 6000-50000, and can react with an isocyanate radical. It is the urethane emulsion obtained by distributing a tackifier underwater.

[0007] Moreover, the aqueosity adhesives concerning invention according to claim 2 are characterized by including the above-mentioned urethane emulsion concerning invention according to claim 1 as a principal component. Hereafter, the detail of the urethane emulsion of this invention and aqueosity adhesives is explained.

[0008] The urethane polymer and the urethane prepolymers which have the self-emulsifiability used by urethane polymer and urethane prepolymer this invention are the above-mentioned poly isocyanate compound (A), and a compound (B) and the product obtained by the reaction with a compound (C), and macromolecule quantification may be carried out by the chain elongation agent the time of moisture powder, or after moisture powder in front of moisture powder if needed.

[0009] Especially as the above-mentioned poly isocyanate compound (A), it is not necessarily limited and the proper poly isocyanate compounds, such as aliphatic series diisocyanate, aromatic series diisocyanate, or tri-isocyanate, can be used.

[0010] As an example of the above-mentioned aliphatic series diisocyanate 1, 4-tetramethylene di-isocyanate, 1,6-hexamethylene diisocyanate, 2, 4, and 4-trimethyl hexamethylene di-isocyanate, 2 and 2, 4-trimethyl hexamethylene di-isocyanate, 3-isocyanate methyl - 3, 5, and 5-trimethyl cyclohexyl isocyanate, Dicyclohexyl methane -4, 4'-diisocyanate, methylcyclohexyl - 2, 4-diisocyanate, Methylcyclohexyl -2, 6-diisocyanate, xylylene diisocyanate, 1, a 3-bis (isocyanate methyl) cyclohexane, tetramethyl xylylene diisocyanate, the transformer cyclohexane -1, 4-diisocyanate, etc. can be mentioned.

[0011] Moreover, as the above-mentioned aromatic series diisocyanate, 2, 4-toluylene di-isocyanate, 2, 6-toluylene di-isocyanate, diphenylmethane -4, 4'-diisocyanate, 1,5-naphthene diisocyanate, tolidine di-isocyanate, tetra-alkyl diphenylmethane diisocyanate, PARAFENI range isocyanate, etc. can be mentioned, for example.

[0012] As an example of the above-mentioned tri-isocyanate, lysine ester tri-isocyanate, triphenylmethane triisocyanate, 1 and 6, 11-undeca tri-isocyanate, 1, 8-diisocyanate -4, 4-isocyanate methyl octane, 1 and 3, 6-hexamethylene tri-isocyanate, bicyclo heptane tri-isocyanate, etc. can be mentioned.

[0013] The poly isocyanate compound mentioned above may be used independently, and may be used together two or more sorts. The compound (B) which has the hydrophilic radical which has ionicity, nonionic, or potential ionicity in intramolecular, and has further two or more active hydrogen which can react with isocyanate is used in order to give self-emulsifiability to urethane polymer or an urethane prepolymer.

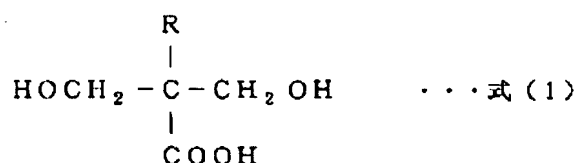
[0014] As an example of the hydrophilic group of the above-mentioned ionicity, a sulfonate radical, a carboxylate radical, ammonium, etc. can be mentioned. A polyoxyethylene radical, a hydroxyl group, etc. can be mentioned as a nonionic hydrophilic radical.

[0015] Moreover, as for the above-mentioned potential ionicity radical, it is desirable to be the functional group which may change to an ionicity radical completely partially, and to specifically use a free-acid radical (potential anionic radical) like a carboxylic-acid radical or a sulfonic group by addition of a suitable compound etc., before distributed actuation or during distributed actuation. As an example of such a compound, dimethylol propionic acid, dimethylol butanoic acid, a dimethylol valeric acid, a lysine, a serine, an arginine, 2, 4-diamino benzoic acid, 3, 4-diamino butane sulfonic acid, 3, 6-diamino-2-toluenesulfonic acid, 2, 6-diaminobenzene sulfonic acid, N-(2-aminoethyl)-2-aminoethylsulfonic acid, etc. can be mentioned.

[0016] Dimethylol alkane acid compounds, such as dimethylol propionic acid which has the structure expressed with the following formula especially, dimethylol butanoic acid, and a dimethylol valeric acid, are used suitably.

[0017]

[Formula 1]



[0018] In addition, in the above-mentioned general formula (1), R shows one or more carbon numbers and 20 or less alkyl group. The compound (B) which has the above-mentioned hydrophilic radical and has with isocyanate two or more active hydrogen which can react may be used independently, and may be used together two or more sorts.

[0019] As for the addition of the compound (B) which has the above-mentioned hydrophilic radical and has further two or more active hydrogen which can react with isocyanate, it is desirable that it is the range of per [0.1] urethane polymer [which is obtained] and/or urethane prepolymer 1g - 2 millimol. In less than 0.1 millimols, the hydrophilic properties of urethane polymer and/or an urethane prepolymer run short, and it is sometimes difficult to make urethane polymer and/or an urethane prepolymer distribute underwater to stability. Moreover, when 2 millimol is exceeded, the hydrophilic property of urethane polymer and/or an urethane prepolymer becomes high too much, and the water resisting property of a desiccation coat may fall.

[0020] When using the compound which has the functional group which has potential ionicity among the above-mentioned compounds (B), ionicity can be discovered by using the neutralizer which neutralizes completely partially the acid radical in urethane polymer and/or an urethane prepolymer.

[0021] Especially as the above-mentioned neutralizer, although not necessarily limited, it is desirable to use volatile tertiary amine for example, from the water resisting property of a coat not falling, since it can remove by especially mentioning tertiary amine, such as alkali-metal hydroxides, such as NaOH and KOH, ammonia, a trimethylamine, and triethylamine, and making it disperse at the time of desiccation.

[0022] Especially as isocyanate and the above-mentioned compound (C) which has two or more active hydrogen which can react, it is not limited to intramolecular. For example, polyether polyols obtained from a polyethylene glycol, a polypropylene glycol, etc., such as polypropylene-glycol diol and polypropylene-glycol triol; An adipic acid, Dicarboxylic acid and ethylene glycol, such as sebacic acid, an itaconic acid, a maleic anhydride, a terephthalic acid, and isophthalic acid, A diethylene glycol, triethylene glycol, 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol, tripropylene glycol, Polyester polyol; poly caprolactone polyol; polytetramethylene ether polyol; polybutadiene polyol; hydrogenation polybutadiene polyol obtained from glycols, such as neopentyl glycol; Polycarbonate polyol; The poly thioether polyol; polyacrylic ester polyol etc. can be mentioned. These compounds may be used independently or may be used together two or more sorts.

[0023] Although the number average molecular weight of the above-mentioned compound (C) needs to be the range of 6000-50000, it is 7000 or more and 30000 or less still more preferably 30000 or less 6000 or more more preferably. When number average molecular weight is less than 6000, an urethane particle becomes hard, if the adhesion or the adhesive property over an inorganic material or a porous material do not become enough but 50000 is exceeded, the viscosity of the urethane polymer in front of moisture powder and/or an urethane prepolymer will become high too much, and it will become difficult to distribute water to stability.

[0024] Although composition of the urethane polymer which has the synthetic self-emulsifiability of urethane polymer and/or an urethane prepolymer, and/or an urethane prepolymer can be performed with the polymerization method of arbitration, such as bulk polymerization and solution polymerization, as for reaction temperature, it is desirable to consider as the inside of a 50-150-degree C temperature requirement. At less than 50 degrees C, when a reaction takes time amount and it exceeds 150 degrees C, side reaction, such as view let generation, may arise.

[0025] When using solution polymerization, what is inactive, and is excellent in the miscibility with water to isocyanate radicals, such as an acetone, a methyl ethyl ketone, a tetrahydrofuran,

and methyl acetate, as a solvent used, for example, and has the boiling point 100 degrees C or less is desirable. It is because it becomes difficult to remove only a solvent from the obtained distributed object out of a system in the process after moisture powder when the solvent which has the boiling point higher than 100 degrees C is used.

[0026] Moreover, in order to adjust a reaction rate on the occasion of composition of the urethane polymer which has self-emulsifiability, and/or an urethane prepolymer, the catalyst of an amine compound, an organometallic compound, etc. may be used.

[0027] As the above-mentioned amine compound, triethylamine, N and N, N', N'-tetramethylethylenediamine, tetramethyl GUAJININ, triethylenediamine, dimethylamino ethanol, the bis(2-dimethylaminoethyl) ether, etc. can be mentioned, for example.

[0028] As the above-mentioned organometallic compound, tin octoate, dibutyl tin diacetate, a dibutyl tin JIRAU rate, dibutyl tin dimaleate, phenyl mercury propionate, lead octenate, etc. can be mentioned, for example. The above-mentioned catalyst may be used independently and may be used together two or more sorts.

[0029] With the urethane emulsion and aqueous adhesives of tackifier this invention, a tackifier is underwater distributed with the urethane polymer and/or the urethane prepolymer which have the above-mentioned self-emulsifiability. The proper tackifier commonly used in the binder etc. as this tackifier conventionally can be used. For example, gum rosin, tall oil rosin, wood rosin, polymerization rosin, Hydrogenation rosin, disproportionation rosin, rosin ester, hydrogenation rosin ester, Rosin system resin; terpene resin; phenol resin; terpene phenol resin; xylene resin; ketone resin; aliphatic series system petroleum resin; aromatic series system petroleum resin; alicycle group system petroleum resin, such as disproportionation rosin ester, rosin conversion phenol resin, and maleic-acid conversion rosin resin; Cumarone resin, Styrene resin etc. can be mentioned.

[0030] Since the adhesion and the adhesive property over a metal etc. can be further raised as the above-mentioned tackifier The xylene resin obtained from a meta-xylene and formaldehyde by the well-known approach, The xylene resin in which conversion was carried out by phenols, such as a phenol and an alkylation 2 functionality phenol like Para-t-butylphenol, The ketone resin obtained from a ketone compound and formaldehyde, such as a cyclohexanone and a methyl ethyl ketone, by the well-known approach, The novolak mold phenol resin which an alkylation 2 functionality phenol like Para-t-butylphenol etc. and formaldehyde are made to react according to a well-known approach under existence of an acid catalyst depending on a phenol or the case, and is obtained, Especially the thing for which alkylphenol resin etc. is used is desirable. The above-mentioned tackifier may be used independently and may be used together two or more sorts.

[0031] Moreover, the addition of a tackifier is more preferably made below into the 100 weight sections more than 10 weight sections below the 150 weight sections more than 5 weight sections below the 200 weight sections more than 5 weight sections to the urethane polymer and/or urethane prepolymer 100 weight section. It is because the rate of the hydrophobic component in the particulate material of the water dispersing element obtained becomes extremely high and a stable water dispersing element cannot be obtained, if the effectiveness of improving an adhesive property may not fully be acquired and the 200 weight sections are exceeded, when the addition of a tackifier is under 5 weight sections.

[0032] As for the softening temperature of the above-mentioned tackifier, it is desirable that they are 60 degrees C or more and 160 degrees C or less. In the case of less than 60 degrees C, when the thermal resistance of a desiccation coat may be inferior and it exceeds 160 degrees C, adhesive strength may decline.

[0033] Preparation of the urethane emulsion concerning preparation this invention of an urethane emulsion can be performed by mixing the above-mentioned urethane polymer and/or an urethane prepolymer, and a tackifier, and distributing the obtained mixture in water.

[0034] The prepolymer which has an isocyanate radical at the end The acetone method which distributes the organic solvent solution of polyurethane in water as an approach of distributing the above-mentioned mixture in water; After self-emulsification, The prepolymer mixing method which carries out chain extension; The mixture of the prepolymer and chain elongation agent

which blocked the end isocyanate radical is after [water distribution] deblocked. The block isocyanate method which carries out chain extension; after carrying out heating fusion of the prepolymer of the ionicity which has a view let radical and distributing water, it can methylol-ize with formaldehyde and peritectic spheroidizing which carries out chain extension further can be mentioned.

[0035] Moreover, it is desirable to adjust viscosity by hydrophilic organic solvents, such as an acetone, a methyl ethyl ketone, a tetrahydrofuran, ethyl acetate, and N-methyl pyrrolidone, so that it may face distributing underwater the urethane polymer and/or the urethane prepolymer which have the above-mentioned self-emulsifiability and the viscosity of urethane polymer and/or an urethane prepolymer may become below 50000cps (23 degrees C). It may condense, when viscosity exceeds 50000cps, and it is made to distribute underwater.

[0036] The mixture which consists of the urethane polymer and/or the urethane prepolymer which have the above-mentioned self-emulsifiability, and a tackifier is fully mixed, and it is required to be a uniform system. When mixture is uneven, condensation is caused at the time of underwater distribution, or the stability of the emulsion obtained falls and sedimentation is caused. In such a case, what is necessary is just to adjust the amount of the hydrophilic organic solvent used suitably so that the above-mentioned mixture may serve as a homogeneous system.

[0037] As an approach of distributing underwater the mixture which consists of the above-mentioned urethane polymer and/or the urethane prepolymer which have self-emulsifiability, and a tackifier For example, the method of adding water gradually into the above-mentioned mixture, making mechanical shearing force act, The batch type technique, such as an approach of adding the above-mentioned mixture to underwater [on which shearing force is acting] gradually, The continuous technique which supplies water and the above-mentioned mixture to various kinds of continuous emulsification dispersers, such as a method using a rotor and a stator, the Rhine Mill method, a method using a static mixer, and a method that gives vibration, quantitatively, and is distributed is employable.

[0038] In this invention, when carrying out moisture powder of the prepolymer which has an end isocyanate radical, chain extension of the above-mentioned urethane prepolymer is carried out with the compound and/or water which have two active hydrogen which can react with an isocyanate radical after a distributed process or in a distributed process and coincidence.

[0039] As a compound which has the isocyanate radical used as a chain elongation agent of the above-mentioned urethane prepolymer, and two active hydrogen which can react For example, ethylenediamine, 1,4-butanediamine, 1, 6-hexamethylenediamine, 3-aminomethyl - 3, 5, and 5-trimethyl cyclohexylamine, 1, a 3-bis(aminomethyl) cyclohexane, xylylene diamine, A piperazine, 2, 5-dimethyl piperazine, 4, 4'-dicyclohexyl methanediamine, Diol compounds, such as diamino compounds, such as 3, the 3'-dimethyl -4, and 4'-dicyclohexyl methanediamine, ethylene glycol, propylene glycol, 1,4-butanediol, and 1,6-hexanediol, can be mentioned.

[0040] As for the addition of the compound as a chain elongation agent which has the above-mentioned isocyanate radical and two active hydrogen which can react, it is desirable that it is below the equivalent of the isocyanate radical used as the chain extension origin in the obtained urethane prepolymer. When the above-mentioned compound is added as a chain elongation agent exceeding the equivalent of this isocyanate radical, the molecular weight of the urethane prepolymer by which chain extension was carried out may fall, and the cohesive force of the desiccation coat of an emulsion may decline.

[0041] Since the compound which has the above-mentioned isocyanate radical and two active hydrogen which can react has the nucleophilicity larger than the water which exists as a dispersion medium over an isocyanate radical, priority will be given over the water which exists as a dispersion medium, and the above-mentioned reaction will advance.

[0042] Chain extension of the urethane prepolymer is carried out also bywater. In this case, the water as a dispersion medium which exists in the above-mentioned distributed process will serve as a chain elongation agent. At the reaction of the chain extension by water, in order that the amine which the isocyanate radical and water in the above-mentioned urethane prepolymer react, and is generated may react with an always new isocyanate radical, the water kept for a

reaction does not exceed the equivalent of an isocyanate radical in spite of overwater.

[0043] Although an urethane emulsion is prepared as mentioned above, on the occasion of composition of the urethane polymer which has self-emulsifiability, and/or an urethane prepolymer, it faces distributing the above-mentioned mixture in water on the occasion of mixing of a tackifier, and the hydrophilic organic solvent added if needed may be removed by means, such as heating, reduced pressure, or heating under reduced pressure, out of a system, after water distributes. When these hydrophilic organic solvents remain so much in a water dispersing element, the solvent resistance of the desiccation coat of an aqueous emulsion and thermal resistance may fall, or work environment may be worsened.

[0044] The water dispersing element of a cross linking agent, an elastomer, synthetic resin, and adhesion grant resin, a plasticizer, a pigment, an inorganic bulking agent, a coupling agent, a stabilizer, the thickener, the defoaming agent, the antifungal agent, the rust-proofer, etc. may be further added by the urethane emulsion of this invention in the range which does not check the purpose of this invention.

[0045] Although addition of the above-mentioned cross linking agent can raise further the adhesion and the adhesive property to a metal etc., when one or more sorts chosen from a carboxylic-acid radical, a carboxylate radical, a sulfonic group, and a sulfonate radical as this cross linking agent as the above-mentioned hydrophilic radical which gives self-emulsifiability are used, for example, an isocyanate system, a melamine system, an aziridine system, an epoxy system, an oxazoline system, a carbodiimide system, a metal system cross linking agent, etc. are used. Especially the thing used suitably is an aziridine system, an epoxy system, an isocyanate system, an oxazoline system, a carbodiimide system, the thing dissolved in water among the aziridine system, the epoxy system, and the carbodiimide system, the thing by which moisture powder was carried out, or a thing of self-emulsifiability still more preferably. These are independent, or can use together and use two or more sorts. The addition of per the urethane prepolymer which the effectiveness of addition will not fully be acquired if there are too few additions of the above-mentioned cross linking agent, but is obtained since the effectiveness beyond it will not be acquired but it will become uneconomical if many [too], and/or urethane polymer 100 weight section, and a cross linking agent has desirable 0.5 - 50 weight section, and especially its 1 - 30 weight section is desirable.

[0046] Although addition of the above-mentioned elastomer can raise further the adhesion and the adhesive property to an inorganic material or a porous material, as this elastomer, synthetic rubber, such as a styrene butadiene rubber, butadiene rubber, polyisoprene rubber, acrylonitrile-butadiene rubber, chloroprene rubber, isobutylene isoprene rubber, a styrene thermoplastic elastomer, thermoplastic elastomer olefin, thermoplastic elastomer urethane, and thermoplastic elastomer polyester, natural rubber, etc. are mentioned, for example. These are independent, or can use together and use two or more sorts. The addition of per the urethane prepolymer which the effectiveness of addition will not fully be acquired if there are too few additions of the above-mentioned elastomer, but is obtained since the adhesive property and adhesion to a metal etc. will fall if many [too], and/or urethane polymer 100 weight section, and an elastomer has the desirable 0.1 - 300 weight section.

[0047] Although addition of the above-mentioned synthetic resin can raise further the adhesion and the adhesive property to an inorganic material or a porous material, as this synthetic resin, acrylic (meta), an epoxy system, a vinyl acetate system, a vinyl acetate-ethylene copolymer system, an ethylene-ethyl-acrylate copolymer system, an ethylene-(meta) acrylic-acid copolymer system, a vinyl chloride system, a phenoxy system, a styrene system, etc. are mentioned, for example. These are independent, or can use together and use two or more sorts. The addition of per [which the effectiveness of addition will not fully be acquired if there are too few additions of the above-mentioned synthetic resin, but is obtained since the adhesive property and adhesion to a metal etc. will fall when many / too] urethane polymer 100 weight section, and synthetic resin has the desirable 0.1 - 300 weight section.

[0048] As the above-mentioned plasticizer, oxy acid ester, such as dihydric alcohol ester, such as fatty acid ester, such as phosphoric ester, such as phthalic ester, such as a diethyl phthalate, dibutyl phthalate, and a dioctyl phthalate, tributyl phosphate, triphenyl phosphate, and tris (beta-

chloropropyl) phosphate, butyl oleate, adipic-acid dibutyl, di-n-hexyl adipate, and a dibutyl sebacate, and diethylene glycol dibenzoate, acetyl ricinoleic-acid butyl, and acetyl tributyl citrate, is mentioned, for example. These are independent, or can use together and use two or more sorts. As an addition of the above-mentioned plasticizer, per the urethane prepolymer obtained and/or urethane polymer 100 weight section and the 0.5 - 100 weight section are desirable.

[0049] As the above-mentioned pigment, organic pigments, such as inorganic pigments, such as micaceous iron oxide, the white lead, a minium, the chrome yellow, vermilion, ultramarine blue, Berlin blue, cobalt oxide, a titanium dioxide, a titanium-dioxide covering mica, strontium chromate, titanium yellow, black titanium oxide, Zinc chromate, iron black, a molybdate orange, a molybdenum white, a litharge, and RIPOTON, an azo pigment, a toner pigment, an anthraquinone system, and a phthalocyanine system, etc. are mentioned, for example. These are independent, or can use together and use two or more sorts. As an addition of the above-mentioned pigment, per the urethane prepolymer polymer obtained and/or urethane polymer 100 weight section and the 0.1 - 200 weight section are desirable.

[0050] As the above-mentioned inorganic bulking agent, for example A silica, an alumina, a titania, a zirconia, Oxides, such as a zinc oxide, a magnesium oxide, and an iron oxide, a calcium carbonate, Carbonates, such as a magnesium carbonate and zinc carbonate, silic acid magnesium, calcium silicate, Silic acid salts, such as a kaolin, clay, talc, a mica, a zeolite, and a sericite, Hydroxides, such as an aluminum hydroxide and a magnesium hydroxide, a calcium sulfate, Titanates, such as nitrides, such as sulfuric acids, such as a barium sulfate and calcium sulfite, and bad second acid chloride, boron nitride, and silicon nitride, potassium titanate, and barium titanate, other water glass, a dawsonite, carbon black, silicon carbide, etc. are mentioned. These are independent, or can use together and use two or more sorts. As an addition of the above-mentioned inorganic bulking agent, per the urethane prepolymer obtained and/or urethane polymer 100 weight section and the 1 - 200 weight section are desirable.

[0051] As the above-mentioned coupling agent, a silane coupling agent, a titanate system coupling agent, a polyphenol system compound, etc. are mentioned. As a silane coupling agent For example, vinyl trichlorosilane, vinyltrimetoxysilane, vinyltriethoxysilane, Gamma-glycidoxypropyltrimetoxysilane, gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane, N-(beta-aminoethyl)-gamma-aminopropyl trimethoxysilane, gamma-aminopropyl trimethoxysilane, N-phenyl-gamma-aminopropyl trimethoxysilane, gamma-chloropropyltrimetoxysilane, gamma-mercapto propyltrimethoxysilane, etc. are mentioned.

[0052] As the above-mentioned titanate system coupling agent, isopropylisostearoyl titanate, isopropyl tree n-dodecylbenzene sulfonyl titanate, tetra-octyl bis(dioctyl phosphite) titanate, bis (dioctyl pyrophosphate) ethylene titanate, isopropanal PIRUTORI octanoyl titanate, isopropanal PIRUTORI (N-aminoethyl-aminoethyl) titanate, isopropanal PIRUTORI (dioctyl phosphate) titanate, etc. are mentioned, for example.

[0053] As the above-mentioned polyphenol system compound, a gallic acid, a tannic acid, the Pori tannic acid, etc. are mentioned, for example. These coupling agents are independent, or can use together and use two or more sorts. As an addition of the above-mentioned coupling agent, per the urethane prepolymer obtained and/or urethane polymer 100 weight section and 0.1 - 20 weight section are desirable.

[0054] As the above-mentioned stabilizer, an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, UV stabilizer, etc. are mentioned. As an antioxidant For example, 2,6-di-t-butyl-p-cresol, butyl-ized hydroxyanisole, Mono-phenol systems, such as 2,6-di-t-butyl-4-ethylphenol, 2 2'-methylenebis (4-methyl-6-t-butylphenol), 2 2'-methylenebis (4-ethyl-6-t-butylphenol), Bisphenol systems, such as 4 and 4'-butylidenebis (3-methyl-6-t-butylphenol), 1, 1, 3-tris (2-methyl-4-hydroxy-5-t-buthylphenyl) butane, 1, 3, 5-trimethyl -2, 4, 6-tris (3, 5-G t-butyl-4-hydroxybenzyl) benzene, Macromolecule phenol systems, such as tetrakis-[methylene-3-(3', 5'-G t-butyl-4'-hydroxyphenyl) propionate] methane, Sulfur systems, such as 3, 3'-dilauryl thiodipropionate, 3, and 3'-thiodipropionic acid distearyl, The Lynn systems, such as triphenyl phosphite, diphenyl isodecyl phosphite, phenyl di-isodecyl phosphite, and tris (2 4'-G t-buthylphenyl) phosphite, etc. are mentioned.

[0055] As an ultraviolet ray absorbent, for example Salicylic-acid systems, such as a phenyl salicylate and salicylic-acid p-t-buthylphenyl, 2, 4-dihydroxy benzophenone, 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone, Benzophenone systems, such as a 2-hydroxy-4-dodecyloxy benzophenone, 2, 2'-dihydroxy -4, and a 4'-dimethoxy benzophenone, 2-(2'-hydroxy-5'-methylphenyl) benzotriazol, Benzotriazol systems, such as 2-(2'-hydroxy-3'-t-butyl-5'-methylphenyl)-5-chlorobenzo triazole, 2-ethylhexyl-2-cyano - 3, 3'-diphenyl acrylate, ethyl-2-cyano - Cyanoacrylate systems, such as 3 and 3'-diphenyl acrylate, etc. are mentioned.

[0056] As UV stabilizer, benzoate systems, such as hindered amine systems, such as a sebacic-acid screw (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) and a succinic-acid screw (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl), 2, 4-G t-buthylphenyl -3, and 5-G t-butyl-4-hydroxy benzoate, etc. are mentioned, for example. These stabilizers are independent, or can use together and use two or more sorts. As an addition of the above-mentioned stabilizer, per the urethane prepolymer obtained and/or urethane polymer 100 weight section and 0.01 - 20 weight section are desirable.

[0057] Although especially the addition approach of the various above-mentioned additives is not limited, it mixes beforehand into the mixture which becomes an urethane emulsion from the urethane polymer and/or the urethane prepolymer which have self-emulsifiability besides the approach of adding the above-mentioned additive as a direct or water dispersing element, and a tackifier, for example, and it can mention the approach of distributing underwater and obtaining a water dispersing element.

[0058] Since a water resisting property is further raised to the adhesion and the adhesive list to an inorganic material, a porous material, etc. when a synthetic-resin water dispersing element is added among the various above-mentioned additives, addition of a synthetic-resin water dispersing element is desirable. Furthermore, since the adhesion over a metal etc., an adhesive property, a water resisting property, and thermal resistance are further raised when the water dispersing element of a cross linking agent or a tackifier is added, addition of a cross linking agent is desirable.

[0059] Although the urethane emulsion of this invention obtained as mentioned above is used with the gestalt which has the viscosity below 100000cps (23 degrees C), and 20 - 75% of the weight of solid content, it can be adjusted to suitable viscosity and concentration if needed, and can be applied with a spray, a roll coater, a flow coater, or the brush.

[0060] Moreover, although it dries by carrying out a forced drying without a forced drying after spreading, in order to raise productivity, it is desirable [the urethane emulsion of this invention] to carry out a forced drying. Let the desiccation conditions in this case preferably be the temperature of 30-150 degrees C, and the drying time for 20 or less minutes.

[0061] Although the aquosity adhesives concerning this invention contain the above-mentioned urethane emulsion as a principal component, when using as adhesives, they are applied and used at least for one side of the adherend which it is going to paste up. The coverage in this case is the amount per one side of 10g of solid content - 300 g/m². The range is desirable. 10 g/m² Adhesive strength sufficient in the following is not obtained, but it is 300 g/m². The drying time becomes long when it exceeds. Moreover, although a roll press, a hydraulic press, a turnbuckle, etc. are used and it is stuck by pressure the time of lamination, or after lamination if needed, they are ordinary temperature -150 degree C sticking-by-pressure temperature, the sticking-by-pressure time amount for 20 or less minutes, and 0.01-200kg/cm². A sticking-by-pressure pressure is desirable.

[0062] Although the aquosity adhesives concerning this invention use the above-mentioned urethane emulsion as a principal component, they can be added in the range which checks the purpose of this invention neither for the various additives mentioned above nor other proper additives which are commonly used from before by the aquosity adhesives using an urethane emulsion.

[0063] Moreover, when using the aquosity adhesives concerning this invention, although especially adherend is not restricted, it can use for adherends, such as a metal, plastics, an inorganic material, a tree, and paper, and manufacture of films for a package, such as a door, a partition, a sheathing material, a top plate of a desk, and a food grade, a sheet, etc. is mentioned

as a use application of an adhesion object.

[0064] In the urethane emulsion of the drainage system concerning invention according to claim 1 To the above-mentioned intramolecular, an ionicity radical, Have at least one or more sorts of hydrophilic radicals among a nonionic radical and a potential ionicity radical, and self-emulsifiability is given to an urethane prepolymer and/or urethane polymer by using an isocyanate radical and the compound (B) which has two or more active hydrogen which can react. And since the compound (C) which has two or more active hydrogen which number average molecular weight is in the above-mentioned specific range, and can react with an isocyanate radical is used, deformation of the soft segment of an urethane emulsion is made easy. Therefore, it not only excels in the water resisting property, but the adhesion and the adhesive property over a concavo-convex big covering side of an inorganic material, a porous material, etc. are raised effectively.

[0065]

[Example] Hereafter, the un-limiting-example and the example of a comparison of this invention are explained.

(Example 1) as Compound C -- the polypropylene-glycol diol (the Asahi Glass Co., Ltd. make --) of number average molecular weight 10000 trade name: -- as Preminol 4010, the OH ** =11 100 weight section, and compound A -- 3-isocyanate methyl - 3, 5, and 5-trimethyl cyclohexyl isocyanate (the Huels make --) trade name: -- as the BESUTANTO IPDI21.4 weight section and Compound B -- the dimethylol-propionic-acid 5.1 weight section (TORIMETTO technical products company make --) trade name: -- the equivalent ratio of DMPA and a (an isocyanate radical / hydroxyl group) -- a boiling point polymerization is performed stirring the mixed solution which consists of =2.0 and the methyl-ethyl-ketone 31.6 weight section, and it was made for the content of an isocyanate radical to become 2.6 or less % of the weight Next, the novolak mold alkylphenol resin solution (Hitachi Chemical [Co., Ltd.] make trade name: HITANORU 1501, 95 degrees-C [of softening temperatures], 50-% of the weight methyl-ethyl-ketone solution) 78.0 weight section (as solid content, they are the 39.0 weight sections) was added as the triethylamine 3.8 weight section and a tackifier as a neutralizer with the methyl-ethyl-ketone 52.7 weight section in the system for viscosity control.

[0066] Next, after having added the water 310 weight section further, adding 20% of the weight of the ethylenediamine water-solution 13.5 weight section (solid content 2.7 weight section) as a chain elongation agent immediately after and stirring in a room temperature for further 1 hour, stirring the above-mentioned reaction mixture violently under a room temperature, desolventization was decompressed and carried out and the aquosity constituent of 40 % of the weight of solid content was obtained.

[0067] (Example 2) as Compound C -- the polypropylene-glycol diol (the Asahi Glass Co., Ltd. make --) of number average molecular weight 20000 trade name: -- as Preminol 4019, the OH ** =5.6 100 weight section, and compound A -- 3-isocyanate methyl - 3, 5, and 5-trimethyl cyclohexyl isocyanate (the Huels make --) trade name: -- as the BESUTANTO IPDI18.9 weight section and Compound B -- the dimethylol-propionic-acid 5.0 weight section (TORIMETTO technical products company make --) trade name: -- the equivalent ratio of DMPA and a (an isocyanate radical / hydroxyl group) -- =2.0 -- Carry out the boiling point polymerization of the mixed solution which consists of the methyl-ethyl-ketone 31.0 weight section to the bottom of stirring, and it is made for the content of an isocyanate radical to become 2.3 or less % of the weight. Further and for viscosity control With the methyl-ethyl-ketone 51.6 weight section, as a neutralizer The triethylamine 3.8 weight section, The ketone resin solution (trade name : yes, softening temperature [of a rack 111 and resin] = Hitachi Chemical Co., Ltd. make, 110-degree-C, 50-% of the weight methyl-ethyl-ketone solution) 126 weight section (as solid content, they are the 63.0 weight sections) was added as a tackifier.

[0068] Next, after having added the water 350 weight section, adding 20% of the weight of the ethylenediamine water-solution 12.0 weight section (solid content 2.4 weight sections) as a chain elongation agent immediately after and stirring in a room temperature for further 1 hour, stirring the above-mentioned reaction mixture violently under a room temperature, desolventization was decompressed and carried out and the aquosity constituent of 40 % of the weight of solid

content was obtained.

[0069] (Example 3) as Compound C -- the polypropylene-glycol triol (the Asahi Glass Co., Ltd. make --) of number average molecular weight 7000 trade name: -- as Preminol 7005, the OH ** =24 100 weight section, and compound A -- 3-isocyanate methyl - 3, 5, and 5-trimethyl cyclohexyl isocyanate (the Huels make --) trade name: -- as the BESUTANTO IPDI27.4 weight section and Compound B -- the dimethylol-propionic-acid 5.4 weight section (TORIMETTO technical products company make --) trade name: -- the equivalent ratio of DMPA and a (an isocyanate radical / hydroxyl group) -- =2.0 -- Carry out the boiling point polymerization of the mixed solution which consists of the methyl-ethyl-ketone 33.2 weight section under stirring, and it is made for the content of an isocyanate radical to become 3.1 or less % of the weight. In this system and for viscosity control With the methyl-ethyl-ketone 55.3 weight section, as a neutralizer The triethylamine 4.1 weight section, The novolak mold alkylphenol resin solution (Hitachi Chemical [Co., Ltd.] make trade name: HITANORU 1501, 95 degrees-C [of softening temperatures], 50 weight sections methyl-ethyl-ketone solution) 80.0 weight section (as solid content, they are the 40.0 weight sections) was added as a tackifier.

[0070] Next, after having added the water 320 weight section, adding 20% of the weight of the ethylenediamine water-solution 17 weight section (solid content 3.4 weight sections) as a chain elongation agent immediately after and stirring in a room temperature for further 1 hour, stirring the above-mentioned reaction mixture violently under a room temperature, desolventization was decompressed and carried out and the aquosity constituent of 40 % of the weight of solid content was obtained.

[0071] (Example 4) To the aquosity constituent of 40 % of the weight of solid content obtained in the example 1, the water dispersing element (NIPPON SHOKUBAI [Co., Ltd.] make trade name: KEMITAITO DZ-22E, 25 % of the weight of solid content) 20 weight section (solid content 5.0 weight section) of an aziridine system cross linking agent was added, and the aquosity constituent of 39 % of the weight of solid content was obtained to it.

[0072] (Example 5) To the aquosity constituent of 40 % of the weight of solid content obtained in the example 2, the water-soluble epoxy cross-linking agent (512 100 % of the weight of solid content [Industrial company make, a trade name: Nagase Brothers formation DENAKORU EX-] 50 % of the weight water dilution) 11.4 weight section (solid content 5.7 weight section) was added, and the aquosity constituent of 40 % of the weight of solid content was obtained to it.

[0073] (Example 6) To the aquosity constituent of 40 % of the weight of solid content obtained in the example 1, the water dispersing element (NIPPON SHOKUBAI [Co., Ltd.] make trade name: HRJ10416, 53 % of the weight of solid content) 95.3 weight section (solid content 50.5 weight section) of resol mold alkylphenol resin was added, and the aquosity constituent of 42 % of the weight of solid content was obtained to it.

[0074] (Example 7) To the aquosity constituent of 40 % of the weight of solid content obtained in the example 2, the acrylic emulsion (Asahi Chemical [Co., Ltd.] make trade name: poly TRON U-154, 60 % of the weight of solid content) 158 weight section (solid content 95.0 weight section) was added, and the aquosity constituent of 45 % of the weight of solid content was obtained to it.

[0075] (Example 1 of a comparison) the polypropylene-glycol diol (the Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make --) of number average molecular weight 2000 Trade name : The NISSAN uni-oar D-2000, the OH ** =58 100 weight section, 3-isocyanate methyl - 3, 5, and 5-trimethyl cyclohexyl isocyanate (the Huels make --) trade name: -- the BESUTANTO IPDI43.1 weight section and the dimethylol-propionic-acid 6.1 weight section (TORIMETTO technical products company make --) trade name: -- the equivalent ratio of DMPA and a (an isocyanate radical / hydroxyl group) -- =2.0 -- Carry out the boiling point polymerization of the mixed solution containing the methyl-ethyl-ketone 37.3 weight section under stirring, and it is made for the content of an isocyanate radical to become 4.3 or less % of the weight. In this system and for viscosity control With the methyl-ethyl-ketone 62.1 weight section, as a neutralizer The triethylamine 4.6 weight section, The novolak mold alkylphenol resin solution (Hitachi Chemical [Co., Ltd.] make trade name: HITANORU 1501, 95 degrees-C [of softening temperatures], 50-% of the weight methyl-ethyl-ketone solution) 90.0 weight section (solid content 45.0 weight section) was added.

[0076] Next, after having added the water 360 weight section, adding 20% of the weight of the ethylenediamine water-solution 27.5 weight section (solid content 5.5 weight section) immediately after and stirring in a room temperature for further 1 hour, stirring the above-mentioned reaction mixture violently under a room temperature, desolventization was decompressed and carried out and the aquosity constituent of 40 % of the weight of solid content was obtained.

[0077] (Example 2 of a comparison) the polypropylene-glycol diol (the Asahi Glass Co., Ltd. make --) of number average molecular weight 10000 trade name: -- Preminol 4010, OH ** =11 100 weight section, and 3-isocyanate methyl - 3, 5, and 5-trimethyl cyclohexyl isocyanate (the Huels make --) trade name: -- the BESUTANTO IPDI21.4 weight section and the dimethylol-propionic-acid 5.1 weight section (TORIMETTO technical products company make --) trade name: -- the equivalent ratio of DMPA and a (an isocyanate radical / hydroxyl group) -- =2.0 -- Carry out the boiling point polymerization of the mixed solution containing the methyl-ethyl-ketone 31.6 weight section under stirring, and it is made for the content of an isocyanate radical to become 2.6 or less % of the weight. Here and for viscosity control The triethylamine 3.8 weight section was added as a neutralizer with the methyl-ethyl-ketone 52.7 weight section.

[0078] Next, after having added the water 230 weight section, adding 20% of the weight of the ethylenediamine water-solution 13.5 weight section (solid content 2.7 weight section) immediately after and stirring in a room temperature for further 1 hour, stirring the above-mentioned reaction mixture violently under a room temperature, desolventization was decompressed and carried out and the aquosity constituent of 40 % of the weight of solid content was obtained.

[0079] (Example 3 of a comparison) To the aquosity constituent of 40 % of the weight of solid content obtained in the example 1 of a comparison, the water dispersing element (NIPPON SHOKUBAI [Co., Ltd.] make trade name: KEMITAITO DZ-22E, 25 % of the weight of solid content) 24 weight section (solid content 6.0 weight section) of an aziridine system cross linking agent was added, and the aquosity constituent of 39 % of the weight of solid content was obtained to it.

[0080] (Example 4 of a comparison) To the aquosity constituent of 40 % of the weight of solid content obtained in the example 1 of a comparison, the water dispersing element (NIPPON SHOKUBAI [Co., Ltd.] make trade name: HRJ10416, 53 % of the weight of solid content) 113 weight section (solid content 60.0 weight section) of resol mold alkylphenol resin was added, and the aquosity constituent of 42 % of the weight of solid content was obtained to it.

[0081] (Example 5 of a comparison) To the aquosity constituent of 40 % of the weight of solid content obtained in the example 1 of a comparison, the acrylic emulsion (Asahi Chemical [Co., Ltd.] make trade name: poly TRON U-154, 60 % of the weight of solid content) 166 weight section (solid content 100 weight section) was added, and the aquosity constituent of 45 % of the weight of solid content was obtained to it.

[0082] The ordinary state adhesive strength for a flexible board of each aquosity constituent and the ordinary state adhesive strength for a cold rolled steel plate which were obtained in examples 1-7 and the examples 1-5 of a comparison were examined in the following way. A result is shown in the following table 1 and Table 2.

[0083] (1) the ordinary state adhesive strength profit **** aquosity constituent for a flexible board was applied to sail cloth and a flexible board (2.5mm in width of face of 25mm, die length of 125mm, thickness) by brush coating. Coverage was taken as amount of solid content 60 g/m² to the amount of solid content of 100g/m², and a flexible board to sail cloth. After applying an aquosity constituent and making it dry for 4 minutes in 80-degree C ventilation desiccation oven, roll sticking by pressure of the aquosity constituent spreading sides of sail cloth and a flexible board was carried out by the pressure of 60kg / 25mm, and the test piece was produced. After carrying out week care of health of the obtained test piece at 23 degrees C, in 23 degrees C, the friction test was performed 90 degrees at the hauling rate for 50mm/.

[0084] (2) the ordinary state adhesive strength profit **** aquosity constituent for a cold rolled steel plate was applied to one side of sail cloth and a cold rolled steel plate (0.8mm in width of face of 25mm, die length of 125mm, thickness) by brush coating. Coverage is amount of solid

content 60 g/m² to amount of solid content 100 g/m², and a cold rolled steel plate to sail cloth. It carried out. After drying the sail cloth and the cold rolled steel plate which applied the aqueous constituent for 4 minutes in 80-degree C ventilation desiccation oven, roll sticking by pressure of the spreading side of sail cloth and a cold rolled steel plate was carried out by the pressure of 60kg / 25mm, and the test piece was produced. After recuperating oneself for one week at 23 degrees C in the obtained test piece, the friction test was performed 90 degrees at the hauling rate for 50mm/at 23 degrees C.

[0085]

[Table 1]

		化 合 物 種	実 施 例						
			1	2	3	4	5	6	7
組 成	3-イソシアネートメチル 3, 5, 5-トリ メチルシクロヘキシルイソシアネート	(A)	21.4	18.9	27.4	21.4	18.9	21.4	18.9
	ポリプロピレングリコールジオール	(C)	100	—	—	100	—	100	—
	・プレミノール 4010 (Mn=10000)		—	100	—	—	100	—	100
	・プレミノール 4019 (Mn=20000)		—	—	—	—	—	—	—
	・ユニオール D-2000 (Mn=2000)	(C)	—	—	100	—	—	—	—
	ポリプロピレングリコールトリオール		—	—	—	—	—	—	—
	・プレミノール 7005 (Mn=7000)	(B)	5.1	5.0	5.4	5.1	5.0	5.1	5.0
	ジメチロールプロピオン酸		3.8	3.8	4.1	3.8	3.8	3.8	3.8
	トリエチルアミン		2.7	2.4	3.4	2.7	2.4	2.7	2.4
	ノボラック型アルキルフェノール樹脂		39.0	—	40.0	39.0	—	39.0	—
	ケトン樹脂		—	63.0	—	—	63.0	—	63.0
	アジリジン架橋剤 (DZ-22E)		—	—	—	5.0	—	—	—
成	エポキシ架橋剤 (EX-512)		—	—	—	—	5.7	—	—
	レゾール型アルキルフェノール樹脂水分散体		—	—	—	—	—	50.5	—
	アクリルエマルジョン		—	—	—	—	—	—	95.0
	フレキシブルボード常態接着力 (kg/25mm)		3.2	3.4	2.9	3.0	3.3	3.2	3.9
	冷間圧延鋼板常態接着力 (kg/25mm)		9.3	8.8	9.9	11.2	10.0	11.6	9.3

[0086]

[Table 2]

		化合物種	比較例				
			1	2	3	4	5
組成	3-イソシアネートメチル3,5,5-トリ メチルシクロヘキシルイソシアネート	(A)	43.1	21.4	43.1	43.1	43.1
	ポリプロピレングリコールジオール	(C)	—	100	—	—	—
	・プレミノール4010 (Mn=10000)						
	・プレミノール4019 (Mn=20000)						
	・ユニオールD-2000 (Mn=2000)	(C)	100	—	100	100	100
	ポリプロピレングリコールトリオール						
	・プレミノール7005 (Mn=7000)						
	ジメチロールプロピオン酸	(B)	6.1	5.1	6.1	6.1	6.1
	トリエチルアミン		4.6	3.8	4.6	4.6	4.6
	エチレンジアミン		5.5	2.7	5.5	5.5	5.5
	ノボラック型アルキルフェノール樹脂		45.0	—	45.0	45.0	45.0
	ケトン樹脂		—	—	—	—	—
	アジリジン架橋剤 (DZ-228)		—	—	6.0	—	—
成	エポキシ架橋剤 (BX-512)		—	—	—	—	—
	レゾール型アルキルフェノール樹脂水分散体		—	—	—	60.0	—
	アクリルエマルジョン		—	—	—	—	100
	フレキシブルボード常態接着力 (kg/25mm)		1.2	3.0	1.1	1.1	1.4
	冷間圧延鋼板常態接着力 (kg/25mm)		9.1	4.1	10.5	9.9	8.9

[0087]

[Effect of the Invention] By using the above-mentioned specific compound (B) which has two or more active hydrogen which has at least one or more sorts of hydrophilic radicals in intramolecular among an ionicity radical, a nonionic radical, and a potential ionicity radical, and can react to it with an isocyanate radical according to invention according to claim 1 Since the compound (C) which has two or more active hydrogen which self-emulsifiability is given, and number average molecular weight is in the above-mentioned specific range, and can react with an isocyanate radical is used, It becomes possible it not only to excel in the water resisting property, but to offer the urethane emulsion excellent in the adhesion over a concavo-convex big covering side, or an adhesive property.

[0088] Moreover, it not only excels in the water resisting property as mentioned above, but according to invention according to claim 2, it can offer easily aquosity adhesives excellent in the adhesive property over the big covering side of the irregularity of an inorganic material, a porous material, etc.

[0089] Therefore, according to this invention, though it is a drainage system, it not only excels in the water resisting property, but it can offer the adhesives suitable for an extensive application, a binder, a coating agent, a coating, etc.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-25325

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月27日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 18/08			C 0 8 G 18/08	
			18/30	
C 0 8 L 75/04			C 0 8 L 75/04	
C 0 9 J 175/04			C 0 9 J 175/04	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願平8-183234	(71) 出願人	000002174 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(22) 出願日	平成8年(1996) 7月12日	(72) 発明者	長谷川 剛 京都市南区上鳥羽上調子町2-2 積水化学工業株式会社内
		(72) 発明者	戸田 智基 京都市南区上鳥羽上調子町2-2 積水化学工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 ウレタンエマルジョン及び水性接着剤

(57) 【要約】

【課題】 耐水性に優れているだけでなく、無機材料や多孔質材料などの表面の凹凸の大きな材料に対する密着性や接着性においても優れているウレタンエマルジョンを提供する。

【解決手段】 ポリイソシアネート化合物(A)、分子内にイオン性基、非イオン性基及び潜在的イオン性基のうち少なくとも1種以上の親水性基を有し、かつイソシアネート基と反応し得る活性水素を2個以上有する化合物(B)、及び数平均分子量が6000~50000の範囲にあり、かつイソシアネート基と反応し得る活性水素を2個以上有する化合物(C)を含む、自己乳化性を有するウレタンポリマー及び/またはウレタンプレポリマーと、粘着付与樹脂とを水中に分散することにより得られるウレタンエマルジョン。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリイソシアネート化合物（A）、分子内にイオン性基、非イオン性基及び潜在的イオン性基のうち少なくとも1種以上の親水性基を有し、かつイソシアネート基と反応し得る活性水素を2個以上有する化合物（B）、及び数平均分子量が6000～50000の範囲にあり、かつイソシアネート基と反応し得る活性水素を2個以上有する化合物（C）からなる自己乳化性を有するウレタンポリマー及び／またはウレタンプレポリマーと、粘着付与樹脂とを、水中に分散することにより得られるウレタンエマルジョン。

【請求項2】 請求項1に記載のウレタンエマルジョンを主成分として含むことを特徴とする水性接着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、粘着剤もしくは接着剤、塗料またはコーティング剤などに用い得るウレタンエマルジョン並びに該ウレタンエマルジョンを用いた水性接着剤に関し、より詳細には、耐水性が高められているだけでなく、無機材料や多孔質材料に対する密着性や接着性に優れたウレタンエマルジョン及び水性接着剤に関する。

【0002】

【従来の技術】有機溶剤を用いた溶剤系の粘着剤や接着剤は、被着面に対する密着性及び接着性に優れており、かつ多くの用途に適しているため、幅広く利用されている。しかしながら、使用されている有機溶剤の揮散による大気汚染、作業環境の悪化及び火災発生の危険性などの問題点を有するため、近年、溶媒として水を用いた粘着剤や接着剤への転換が進められている。

【0003】しかしながら、一般に、水系接着剤は、溶剤型接着剤に比べて耐水性が低いという欠点があった。この問題を解決するものとして、特開平3-21626号公報には、カルボキシル基をポリウレタン鎖に導入してなる自己乳化性のウレタン系水性分散体の製造方法が開示されている。ここでは、カルボキシル基含有ウレタンプレポリマーを溶剤及び水の存在下で、ジメチルエタノールアミンなどの塩基性有機化合物並びに水及び／またはジアミン類などの伸長剤と反応させ、減圧下で脱溶媒することにより、自己乳化性のウレタン系水性分散体が得られている。

【0004】しかしながら、上記先行技術に記載の方法により得られたウレタン系水性分散体では、ウレタン結合やウレアなどの極性基が数多く存在するため、分散粒子同士がつながった三次元構造粒子分散体となっている。その結果、粒子が比較的硬くなるため、無機材料や多孔質材料のような表面の凹凸が大きな材料に対する密着性及び接着性が低いという欠点があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述

した従来技術の欠点を解消し、耐水性に優れているだけでなく、金属やプラスチックなどの広範囲の被着体に対する密着性及び接着性、特に、無機材料、金属及び多孔質材料等の表面の凹凸の大きな材料に対する密着性及び接着性に優れているウレタンエマルジョン及び該ウレタンエマルジョンを用いた水性接着剤を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】請求項1に記載の発明に係るウレタンエマルジョンは、ポリイソシアネート化合物（A）、分子内にイオン性基、非イオン性基及び潜在的イオン性基のうち少なくとも1種以上の親水性基を有し、かつイソシアネート基と反応し得る活性水素を2個以上有する化合物（B）、及び数平均分子量が6000～50000の範囲にあり、かつイソシアネート基と反応し得る活性水素を2個以上有する化合物（C）からなる自己乳化性を有するウレタンポリマー及び／またはウレタンプレポリマーと、粘着付与樹脂とを、水中に分散することにより得られるウレタンエマルジョンである。

【0007】また、請求項2に記載の発明に係る水性接着剤は、請求項1に記載の発明に係る上記ウレタンエマルジョンを主成分として含むことを特徴とする。以下、本発明のウレタンエマルジョン及び水性接着剤の詳細を説明する。

【0008】ウレタンポリマー及びウレタンプレポリマー

本発明で用いられる自己乳化性を有するウレタンポリマー及びウレタンプレポリマーとは、上記ポリイソシアネート化合物（A）と、化合物（B）と、化合物（C）との反応により得られる生成物であり、必要に応じて、水分散前に、水分散時に、または水分散後に鎖延長剤により高分子量化され得るものである。

【0009】上記ポリイソシアネート化合物（A）としては、特に限定されるわけではなく、脂肪族ジイソシアネート類、芳香族ジイソシアネート類またはトリイソシアネート類などの適宜のポリイソシアネート化合物を用いることができる。

【0010】上記脂肪族ジイソシアネート類の例としては、1, 4-テトラメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、メチルシクロヘキシル-2, 4-ジイソシアネート、メチルシクロヘキシル-2, 6-ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、1, 3-ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、トランスシクロヘキサン-1, 4-ジイソシアネートなどを挙げるこ

とができる。

【0011】また、上記芳香族ジイソシアネート類としては、例えば、2, 4-トルイレンジイソシアネート、2, 6-トルイレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、1, 5-ナフテンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、テトラアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、パラフェレンジイソシアネート等を挙げることができる。

【0012】上記トリイソシアネート類の例としては、リジンエステルトリイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、1, 6, 11-ウンデカトリイソシアネート、1, 8-ジイソシアネート-4, 4'-イソシアネートメチルオクタン、1, 3, 6-ヘキサメレントリイソシアネート、ビスクロヘプタントリイソシアネート等を挙げることができる。

【0013】上述したポリイソシアネート化合物は、単独で用いられてもよく、2種以上併用されてもよい。分子内にイオン性、非イオン性または潜在的イオン性を有する親水性基を有し、さらにイソシアネートと反応し得る活性水素を2個以上有する化合物(B)は、ウレタンポリマーまたはウレタンブレポリマーに自己乳化性を与えるために用いられている。

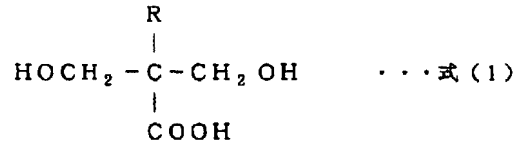
【0014】上記イオン性の親水基の例としては、スルホネート基、カルボキシレート基及びアンモニウム基などを挙げることができる。非イオン性の親水性基としては、ポリオキシエチレン基及び水酸基等を挙げることができる。

【0015】また、上記潜在的イオン性基とは、分散操作前あるいは分散操作中に、適当な化合物の添加等により、イオン性基に完全または部分的に変化し得るような官能基であり、具体的には、カルボン酸基やスルホン酸基のような遊離酸基(潜在的アニオン性基)を用いることが好ましい。このような化合物の具体例としては、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロール酪酸、ジメチロール吉草酸、リシン、セリン、アルギニン、2, 4-ジアミノ安息香酸、3, 4-ジアミノブタンスルホン酸、3, 6-ジアミノ-2-トルエンスルホン酸、2, 6-ジアミノベンゼンスルホン酸、N-(2-アミノエチル)-2-アミノエチルスルホン酸などを挙げることができる。

【0016】中でも、下記の式で表される構造を有するジメチロールプロピオン酸、ジメチロール酪酸、ジメチロール吉草酸などのジメチロールアルカン酸化合物が好適に用いられる。

【0017】

【化1】



【0018】なお、上記一般式(1)において、Rは、炭素数1以上、20以下のアルキル基を示す。上記親水性基を有し、かつイソシアネートと反応し得る活性水素を2個以上有する化合物(B)は、単独で用いられてもよく、2種以上併用されてもよい。

【0019】上記親水性基を有し、さらにイソシアネートと反応し得る活性水素を2個以上有する化合物(B)の添加量は、得られるウレタンポリマー及び/またはウレタンブレポリマー1g当たり0.1~2ミリモルの範囲であることが好ましい。0.1ミリモル未満では、ウレタンポリマー及び/またはウレタンブレポリマーの親水性が不足し、ウレタンポリマー及び/またはウレタンブレポリマーを水中に安定に分散させることが困難なことがある。また、2ミリモルを超えると、ウレタンポリマー及び/またはウレタンブレポリマーの親水性が高くなり過ぎ、乾燥皮膜の耐水性が低下することがある。

【0020】上記化合物(B)のうち、潜在的イオン性を有する官能基を有する化合物を用いる場合には、ウレタンポリマー及び/またはウレタンブレポリマー中の酸基を完全にもしくは部分的に中和する中和剤を用いることにより、イオン性が発現できる。

【0021】上記中和剤としては、特に限定されるわけではないが、例えば、NaOH、KOHなどのアルカリ金属水酸化物類、アンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミンなどの第3級アミン類などが挙げられ、特に、乾燥時に飛散させることにより除去し得るので皮膜の耐水性が低下しないことから、揮発性の第3級アミンを用いることが望ましい。

【0022】分子内にイソシアネートと反応し得る活性水素を2個以上有する上記化合物(C)としては、特に限定されるものではない。例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどから得られるポリプロピレングリコールジオールやポリプロピレングリコールトリオールなどのポリエーテルポリオール類；アジピン酸、セバチン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、テレフタル酸、イソフタル酸などのジカルボン酸とエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、トリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコールなどのグリコールとから得られるポリエステルポリオール類；ポリカプロラクトンポリオール；ポリテトラメチレンエーテルポリオール；ポリブタジエンポリオール；水添ポリブタジエンポリオール；ポリカーボネートポリオール；ポリチオエーテルポリオール；ポリアクリル酸エステルポリオールなどを挙げることができ

る。これらの化合物は単独で用いられてもよく、あるいは2種以上併用されてもよい。

【0023】上記化合物(C)の数平均分子量は6000~50000の範囲であることが必要であるが、より好ましくは、6000以上、30000以下、さらに好ましくは7000以上、30000以下である。数平均分子量が6000未満の場合には、ウレタン粒子が硬くなり、無機材料や多孔質材料に対する密着性や接着性が十分とならず、50000を超えると、水分散前のウレタンポリマー及び/またはウレタンブレポリマーの粘度が高くなりすぎ、水に安定に分散させることが困難となる。

【0024】ウレタンポリマー及び/またはウレタンブレポリマーの合成

自己乳化性を有するウレタンポリマー及び/またはウレタンブレポリマーの合成は、バルク重合、溶液重合などの任意の重合方法により行い得るが、反応温度は50~150℃の温度範囲内とすることが好ましい。50℃未満では、反応に時間がかかり、150℃を超えると、ビュレット生成などの副反応が生じることがある。

【0025】溶液重合を用いる場合、用いられる溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、酢酸メチル等のイソシアネート基に対して不活性であり、水との混和性に優れており、かつ100℃以下の沸点を有するものが好ましい。100℃より高い沸点を有する溶剤を用いた場合には、水分散後の工程において、得られた分散物から溶剤のみを系外に取り去ることが困難となるからである。

【0026】また、自己乳化性を有するウレタンポリマー及び/またはウレタンブレポリマーの合成に際し、反応速度を調整するために、アミン化合物、有機金属化合物などの触媒を用いてもよい。

【0027】上記アミン化合物としては、例えば、トリエチルアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチルグアニジン、トリエチレンジアミン、ジメチルアミノエタノール、ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテルなどを挙げることができる。

【0028】上記有機金属化合物としては、例えば、錫オクトエート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジマレエート、フェニル水銀プロピオン酸塩、オクテン酸鉛などを挙げることができる。上記触媒は、単独で用いられてもよく、2種以上併用されてもよい。

【0029】粘着付与樹脂

本発明のウレタンエマルジョン及び水性接着剤では、上記自己乳化性を有するウレタンポリマー及び/またはウレタンブレポリマーとともに、粘着付与樹脂が水中に分散される。この粘着付与樹脂としては、従来より粘着剤等において慣用されている適宜の粘着付与樹脂を用いる

ことができ、例えば、ガムロジン、トール油ロジン、ウッドロジン、重合ロジン、水添ロジン、不均化ロジン、ロジンエステル、水添ロジンエステル、不均化ロジンエステル、ロジン変成フェノール樹脂、マレイン酸変成ロジン樹脂などのロジン系樹脂；テルペン樹脂；フェノール樹脂；テルペンフェノール樹脂；キシレン樹脂；ケトン樹脂；脂肪族系石油樹脂；芳香族系石油樹脂；脂環族系石油樹脂；クマロン樹脂、スチレン系樹脂などを挙げることができる。

【0030】上記粘着付与樹脂としては、金属などに対する密着性・接着性をさらに高め得るので、メタキシレンとホルムアルデヒドから公知の方法によって得られるキシレン樹脂、フェノールやパラ-tert-ブチルフェノールのようなアルキル置換2官能性フェノールなどのフェノール類によって変成されたキシレン樹脂、シクロヘキサノンやメチルエチルケトンなどのケトン化合物とホルムアルデヒドから公知の方法によって得られるケトン樹脂、フェノールや場合によってはパラ-tert-ブチルフェノールのようなアルキル置換2官能性フェノールなどとホルムアルデヒドとを酸触媒の存在下で公知の方法に従って反応させて得られるノボラック型フェノール樹脂、アルキルフェノール樹脂などを用いることが特に好ましい。上記粘着付与樹脂は、単独で用いられてもよく、2種以上併用されてもよい。

【0031】また、粘着付与樹脂の添加量は、ウレタンポリマー及び/またはウレタンブレポリマー100重量部に対し、5重量部以上、200重量部以下、好ましくは5重量部以上、150重量部以下、より好ましくは10重量部以上、100重量部以下とされる。粘着付与樹脂の添加量が5重量部未満の場合には、接着性を改善する効果が十分に得られないことがあり、200重量部を超えると、得られる水分散体の分散粒子中の疎水性成分の割合が極端に高くなり、安定な水分散体を得られないことがあるからである。

【0032】上記粘着付与樹脂の軟化点は、60℃以上、160℃以下であることが好ましい。60℃未満の場合には、乾燥被膜の耐熱性が劣ることがあり、160℃を超えると、接着力が低下することがある。

【0033】ウレタンエマルジョンの調製

本発明に係るウレタンエマルジョンの調製は、上記ウレタンポリマー及び/またはウレタンブレポリマーと粘着付与樹脂とを混合し、得られた混合物を水に分散することにより行い得る。

【0034】上記混合物を水に分散する方法としては、ポリウレタンの有機溶剤溶液を水に分散するアセトン法；末端にイソシアネート基を有するブレポリマーを自己乳化後、鎖延長するブレポリマーミキシング法；末端イソシアネート基をブロックしたブレポリマーと鎖延長剤との混合物を水分散後脱ブロックし、鎖延長するブロックイソシアネート法；ビュレット基を有するイオン

性のプレポリマーを加熱溶融し水に分散させた後、ホルムアルデヒドでメチロール化し、さらに鎖延長する溶融分散法などを挙げることができる。

【0035】また、上記自己乳化性を有するウレタンポリマー及び／またはウレタンプレポリマーを水中に分散するに際し、ウレタンポリマー及び／またはウレタンプレポリマーの粘度が50000cps(23℃)以下となるように、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、N-メチルピロリドンなどの親水性有機溶剤で粘度を調節することが好ましい。粘度が50000cpsを超えると、水中に分散させた場合に凝集することがある。

【0036】上記自己乳化性を有するウレタンポリマー及び／またはウレタンプレポリマーと粘着付与樹脂とからなる混合物は、十分に混合されており、均一な系となっていることが必要である。混合物が不均一な場合には、水中への分散時に凝集を起こしたり、得られるエマルジョンの安定性が低下し、沈降を起こしたりする。このような場合には、親水性有機溶剤の使用量を、上記混合物が均一系となるように適宜調節すればよい。

【0037】自己乳化性を有する上記ウレタンポリマー及び／またはウレタンプレポリマーと粘着付与樹脂とからなる混合物を水中に分散する方法としては、例えば、機械的剪断力を作用させつつ、上記混合物中に漸次水を加える方法や、剪断力の作用している水中に上記混合物を漸次加える方法などのバッチ式手法や、ローター及びステーターを用いる方式、ラインミル方式、スタティックミキサーを用いる方式、振動を与える方式などの各種の連続的乳化分散機に、水と上記混合物とを定量的に供給して分散する連続的手法を採用することができる。

【0038】本発明においては、末端イソシアネート基を有するプレポリマーを水分散する場合、分散工程後に、または分散工程と同時に、イソシアネート基と反応し得る活性水素を2個有する化合物及び／または水によって上記ウレタンプレポリマーを鎖延長する。

【0039】上記ウレタンプレポリマーの鎖延長剤として使用される、イソシアネート基と反応し得る活性水素を2個有する化合物としては、例えば、エチレンジアミン、1,4-ブタンジアミン、1,6-ヘキサメチレンジアミン、3-アミノメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルアミン、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、キシリレンジアミン、ビベラジン、2,5-ジメチルビベラジン、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジアミン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジシクロヘキシルメタンジアミンなどのジアミノ化合物類、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオールなどのジオール化合物類等を挙げることができる。

【0040】上記イソシアネート基と反応し得る活性水素を2個有する鎖延長剤としての化合物の添加量は、得

られたウレタンプレポリマー中の鎖延長起点となるイソシアネート基の当量以下であることが好ましい。このイソシアネート基の当量を超えて鎖延長剤として上記化合物を添加した場合には、鎖延長されたウレタンプレポリマーの分子量が低下し、エマルジョンの乾燥皮膜の凝集力が低下することがある。

【0041】上記イソシアネート基と反応し得る活性水素を2個有する化合物は、分散媒として存在する水よりもイソシアネート基に対する求核性が高いため、分散媒として存在している水に優先して上記反応が進行することになる。

【0042】ウレタンプレポリマーは水によっても鎖延長される。この場合、上記分散工程中に存在する分散媒としての水が鎖延長剤を兼ねることになる。水による鎖延長の反応では、上記ウレタンプレポリマー中のイソシアネート基と水とが反応して生成するアミンが、常に新たなイソシアネート基と反応するため、水過剰にも係わらず、反応にあずかる水がイソシアネート基の当量を超えることはない。

【0043】上記のようにして、ウレタンエマルジョンが調製されるが、自己乳化性を有するウレタンポリマー及び／またはウレタンプレポリマーの合成に際し、粘着付与樹脂の混合に際し、あるいは上記混合物を水に分散するに際し、必要に応じて添加される親水性有機溶剤は、水に分散された後、加熱、減圧または減圧加熱等の手段により系外に除去され得る。これらの親水性有機溶剤が、水分散体中に多量に残存していると、水性エマルジョンの乾燥皮膜の耐溶剤性や耐熱性が低下したり、作業環境を悪化させることがある。

【0044】本発明のウレタンエマルジョンには、さらに、本発明の目的を阻害しない範囲で、架橋剤、エラストマー、合成樹脂、接着付与樹脂の水分散体、可塑剤、顔料、無機充填剤、カップリング剤、安定剤、増粘剤、消泡剤、防かび剤、防錆剤などが添加されていてもよい。

【0045】上記架橋剤の添加により金属などへの密着性・接着性をさらに高めることができるが、この架橋剤としては、自己乳化性を付与する上記親水性基としてカルボン酸基、カルボキシレート基、スルホン酸基、スルホネート基から選ばれる1種以上が用いられる場合には、例えば、イソシアネート系、メラミン系、アジリジン系、エポキシ系、オキサゾリン系、カルボジイミド系、金属系架橋剤等が用いられる。特に好適に用いられるものは、アジリジン系、エポキシ系、イソシアネート系、オキサゾリン系、カルボジイミド系、さらに好ましくは、アジリジン系、エポキシ系、カルボジイミド系のうち水に溶解されたもの、水分散されたもの、または自己乳化性のものである。これらは単独で、または2種以上を併用して用いることができる。上記架橋剤の添加量が少なすぎると添加の効果が十分に得られず、多すぎる

とそれ以上の効果が得られず、不経済となるため、得られるウレタンプレポリマー及び／またはウレタンポリマー100重量部当たり、架橋剤の添加量は、0.5～50重量部が好ましく、1～30重量部が特に好ましい。

【0046】上記エラストマーの添加により無機材料や多孔質材料への密着性・接着性をさらに高めることができるが、このエラストマーとしては、例えば、スチレン-ブタジエンゴム、ブタジエンゴム、イソブレンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、クロロブレンゴム、ブチルゴム、スチレン系熱可塑性エラストマー、オレフィン系熱可塑性エラストマー、ウレタン系熱可塑性エラストマー、ポリエステル系熱可塑性エラストマー等の合成ゴム、天然ゴム等が挙げられる。これらは単独で、または2種以上を併用して用いることができる。上記エラストマーの添加量が少なすぎると添加の効果が十分に得られず、多すぎると金属などへの接着性・密着性が低下するため、得られるウレタンプレポリマー及び／またはウレタンポリマー100重量部当たり、エラストマーの添加量は、0.1～300重量部が好ましい。

【0047】上記合成樹脂の添加により無機材料や多孔質材料への密着性・接着性をさらに高めることができるが、この合成樹脂としては、例えば、(メタ)アクリル系、エポキシ系、酢酸ビニル系、酢酸ビニル-エチレン共重合体系、エチレン-アクリル酸エチル共重合体系、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体系、塩化ビニル系、フェノキシ系、スチレン系等が挙げられる。これらは単独で、または2種以上を併用して用いることができる。上記合成樹脂の添加量が少なすぎると添加の効果が十分に得られず、多すぎると金属などへの接着性・密着性が低下することになるため、得られるウレタンポリマー100重量部当たり、合成樹脂の添加量は、0.1～300重量部が好ましい。

【0048】上記可塑剤としては、例えば、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル等のフタル酸エステル類、リン酸トリブチル、リン酸トリフェニル、トリス(β-クロロプロピル)ホスフェート等のリン酸エステル類、オレイン酸ブチル、アジピン酸ジブチル、アジピン酸ジ-n-ヘキシル、セバシン酸ジブチル等の脂肪酸エステル類、ジエチレングリコールジベンゾエート等の二価アルコールエステル類、アセチルリシノール酸ブチル、アセチルクエン酸トリブチル等のオキシ酸エステル類等が挙げられる。これらは単独で、または2種以上を併用して用いることができる。上記可塑剤の添加量としては、得られるウレタンプレポリマー及び／またはウレタンポリマー100重量部当たり、0.5～100重量部が好ましい。

【0049】上記顔料としては、例えば、雲母状酸化鉄、鉛白、鉛丹、黄鉛、銀朱、群青、紺青、酸化コバルト、二酸化チタン、二酸化チタン被覆雲母、ストロンチウムクロメート、チタニウム・イエロー、チタンブラッ

ク、ジシクロメート、鉄黒、モリブデン赤、モリブデンホワイト、リサージ、リボトン等の無機顔料、アゾ顔料、染色レーキ、アントラキノン系、フタロシアニン系等の有機顔料等が挙げられる。これらは単独で、または2種以上を併用して用いることができる。上記顔料の添加量としては、得られるウレタンプレポリマーポリマー及び／またはウレタンポリマー100重量部当たり、0.1～200重量部が好ましい。

【0050】上記無機充填剤としては、例えば、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化鉄等の酸化物類、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛等の炭酸塩類、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、カオリン、クレイ、タルク、マイカ、ゼオライト、セリサイト等の珪酸塩類、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の水酸化物類、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、亜硫酸カルシウム等の硫酸及び亜硫酸塩類、窒化ホウ素、窒化珪素等の窒化物類、チタン酸カリウム、チタン酸バリウム等のチタン酸塩類、その他、水ガラス、ドーソナイト、カーボンブラック、炭化珪素等が挙げられる。これらは単独で、または2種以上を併用して用いることができる。上記無機充填剤の添加量としては、得られるウレタンプレポリマー及び／またはウレタンポリマー100重量部当たり、1～200重量部が好ましい。

【0051】上記カップリング剤としては、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、ポリフェノール系化合物等が挙げられ、シランカップリング剤としては、例えば、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0052】上記チタネート系カップリング剤としては、例えば、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリー-n-ドデシルベンゼンスルホンチタネート、テトラオクチルビス(ジオクチルホスフェイト)チタネート、ビス(ジオクチルピロホスフェイト)エチレンチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルトリ(N-アミノエチル-アミノエチル)チタネート、イソプロピルトリ(ジオクチルホスフェイト)チタネート等が挙げられる。

【0053】上記ポリフェノール系化合物としては、例えば、没食子酸、タンニン酸、ポリタンニン酸等が挙げられる。これらのカップリング剤は単独で、または2種以上を併用して用いることができる。上記カップリング剤の添加量としては、得られるウレタンプレポリマー及

び／またはウレタンポリマー 100 重量部当たり、0.1～20 重量部が好ましい。

【0054】上記安定剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、紫外線安定剤等が挙げられ、酸化防止剤としては、例えば、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、ブチル化ヒドロキシアニソール、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-エチルフェノール等のモノフェノール系、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)等のビスフェノール系、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、テトラキス〔メチレン-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕メタン等の高分子フェノール系、3,3'-チオジプロピオン酸ジラウリル、3,3'-チオジプロピオン酸ジステアрил等の硫黄系、トリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、トリス(2,4'-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト等のリン系等が挙げられる。

【0055】紫外線吸収剤としては、例えば、サリチル酸フェニル、サリチル酸-*p*-*t*-ブチルフェニル等のサリチル酸系、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン系、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-*t*-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール系、2-エチルヘキシル-2-シアノ-3,3'-ジフェニルアクリレート、エチル-2-シアノ-3,3'-ジフェニルアクリレート等のシアノアクリレート系等が挙げられる。

【0056】紫外線安定剤としては、例えば、セバシン酸ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)、コハク酸ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)等のヒンダードアミン系、2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル-3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート等のベンゾエート系等が挙げられる。これらの安定剤は単独で、または2種以上を併用して用いることができる。上記安定剤の添加量としては、得られるウレタンプレポリマー及び／またはウレタンポリマー 100 重量部当たり、0.01～20 重量部が好ましい。

【0057】上記各種添加物の添加方法は、特に限定されるものではないが、例えば、ウレタンエマルジョンに

上記添加物を直接または水分散体として添加する方法の他、自己乳化性を有するウレタンポリマー及び／またはウレタンプレポリマーと粘着付与樹脂とからなる混合物に予め混合しておき、水中に分散して水分散体を得る方法を挙げることができる。

【0058】上記各種添加物のうち、合成樹脂水分散体を添加した場合には、無機材料や多孔質材料等に対する密着性や接着性並びに耐水性がさらに高められるため、合成樹脂水分散体の添加が好ましい。さらに、架橋剤や粘着付与樹脂の水分散体を添加した場合には、金属などに対する密着性や接着性、耐水性及び耐熱性がさらに高められるため、架橋剤の添加が好ましい。

【0059】上記のようにして得られた本発明のウレタンエマルジョンは 100000 cps (23℃) 以下の粘度及び 20～75 重量%の固形分を有する形態で用いられるが、必要に応じて適当な粘度及び濃度に調整し、スプレー、ロールコーター、フローコーターまたは刷毛などにより塗布することができる。

【0060】また、本発明のウレタンエマルジョンは、塗布後に、強制乾燥なしに、あるいは強制乾燥することにより乾燥されるが、生産性を高めるためには、強制乾燥することが好ましい。この場合の乾燥条件は、好ましくは、30～150℃の温度、20分以下の乾燥時間とされる。

【0061】本発明に係る水性接着剤は、上記ウレタンエマルジョンを主成分として含むものであるが、接着剤として用いる場合、接着しようとする被着体の少なくとも一方に塗布して用いられる。この場合の塗布量は、片面当たり固形分量 10g～300g/m² の範囲が好ましい。10g/m² 未満では、十分な接着力が得られず、300g/m² を超えた場合には、乾燥時間が長くなる。また、必要に応じて、貼り合わせ時に、または貼り合わせ後に、ロールプレス、油圧プレス、ターンバックルなどを用いて圧着されるが、常温～150℃の圧着温度、20分以下の圧着時間、0.01～200kg/cm² の圧着圧力が好ましい。

【0062】本発明に係る水性接着剤は、上記ウレタンエマルジョンを主成分とするが、上述した各種添加物や従来よりウレタンエマルジョンを用いた水性接着剤に慣用されている適宜の他の添加物を本発明の目的を阻害しない範囲で添加し得る。

【0063】また、本発明に係る水性接着剤を用いる場合、被着体は特に限られるものではないが、金属、プラスチック、無機材料、木、紙等の被着体に用いることができ、接着物の使用用途としては、ドア、間仕切り、外装材、机の天板、食品用などの包装用フィルムやシートなどの製造などが挙げられる。

【0064】請求項 1 に記載の発明に係る水系のウレタンエマルジョンでは、上記分子内にイオン性基、非イオン性基及び潜在的イオン性基のうち少なくとも 1 種以上

の親水性基を有しかつイソシアネート基と反応し得る活性水素を2個以上有する化合物(B)を用いることによりウレタンプレポリマー及び/またはウレタンポリマーに自己乳化性が与えられており、かつ数平均分子量が上記特定の範囲にあり、かつイソシアネート基と反応し得る活性水素を2個以上有する化合物(C)が用いられているため、ウレタンエマルジョンのソフトセグメントの変形が容易とされている。従って、耐水性に優れているだけでなく、無機材料や多孔質材料等の凹凸の大きな被着面に対する密着性や接着性が効果的に高められている。

【0065】

【実施例】以下、本発明の非限定的な実施例及び比較例を説明する。

(実施例1) 化合物Cとして数平均分子量10000のポリブロピレングリコールジオール(旭硝子社製、商品名:プレミノール4010、OH価=11)100重量部、化合物Aとして3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート(ヒュルス社製、商品名:ベスタントIPDI)21.4重量部、化合物Bとしてジメチロールプロピオン酸5.1重量部(トリメットテクニカルプロダクツ社製、商品名:DMPA、(イソシアネート基/水酸基)の等量比=2.0)、及びメチルエチルケトン31.6重量部からなる混合溶液を、攪拌しつつ沸点重合を行い、イソシアネート基の含有量が2.6重量%以下となるようにした。次に、系に、粘度調整のために、メチルエチルケトン52.7重量部と、中和剤としてトリエチルアミン3.8重量部と、粘着付与樹脂としてノボラック型アルキルフェノール樹脂溶液(日立化成社製、商品名:ヒタノール1501、軟化点95℃、50重量%メチルエチルケトン溶液)78.0重量部(固形分としては39.0重量部)を添加した。

【0066】次に、上記反応混合物を室温下にて激しく攪拌しつつ、さらに水310重量部を加え、直後に鎖延長剤として20重量%のエチレンジアミン水溶液13.5重量部(固形分2.7重量部)を加え、さらに1時間室温において攪拌した後、減圧して脱溶剤し、固形分40重量%の水性組成物を得た。

【0067】(実施例2) 化合物Cとして数平均分子量20000のポリブロピレングリコールジオール(旭硝子社製、商品名:プレミノール4019、OH価=5.6)100重量部、化合物Aとして3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート(ヒュルス社製、商品名:ベスタントIPDI)18.9重量部、化合物Bとしてジメチロールプロピオン酸5.0重量部(トリメットテクニカルプロダクツ社製、商品名:DMPA、(イソシアネート基/水酸基)の等量比=2.0)、及びメチルエチルケトン31.0重量部からなる混合溶液を、攪拌下において沸点

重合し、イソシアネート基の含有量が2.3重量%以下となるようにし、さらに粘度調整のために、メチルエチルケトン51.6重量部と、中和剤としてトリエチルアミン3.8重量部と、粘着付与樹脂としてケトン樹脂溶液(日立化成社製、商品名:ハイラック111、樹脂の軟化点=110℃、50重量%メチルエチルケトン溶液)126重量部(固形分としては63.0重量部)を添加した。

【0068】次に、上記反応混合物を室温下にて激しく攪拌しつつ、水350重量部を加え、直後に鎖延長剤として20重量%のエチレンジアミン水溶液12.0重量部(固形分では2.4重量部)を加え、さらに1時間室温において攪拌した後、減圧して脱溶剤し、固形分40重量%の水性組成物を得た。

【0069】(実施例3) 化合物Cとして数平均分子量7000のポリブロピレングリコールトリオール(旭硝子社製、商品名:プレミノール7005、OH価=24)100重量部、化合物Aとして3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート(ヒュルス社製、商品名:ベスタントIPDI)27.4重量部、化合物Bとしてジメチロールプロピオン酸5.4重量部(トリメットテクニカルプロダクツ社製、商品名:DMPA、(イソシアネート基/水酸基)の等量比=2.0)、及びメチルエチルケトン33.2重量部からなる混合溶液を、攪拌下にて沸点重合し、イソシアネート基の含有量が3.1重量%以下となるようにし、この系に粘度調整のために、メチルエチルケトン55.3重量部と、中和剤としてトリエチルアミン4.1重量部と、粘着付与樹脂としてノボラック型アルキルフェノール樹脂溶液(日立化成社製、商品名:ヒタノール1501、軟化点95℃、50重量%メチルエチルケトン溶液)80.0重量部(固形分としては40.0重量部)を添加した。

【0070】次に、上記反応混合物を室温下にて激しく攪拌しつつ、水320重量部を加え、直後に鎖延長剤として20重量%のエチレンジアミン水溶液17重量部(固形分では3.4重量部)を加え、さらに1時間室温において攪拌した後、減圧し、脱溶剤し、固形分40重量%の水性組成物を得た。

【0071】(実施例4) 実施例1で得られた固形分40重量%の水性組成物に、アジリジン系架橋剤の水分散体(日本触媒社製、商品名:ケミタイトDZ-22E、固形分25重量%)20重量部(固形分5.0重量部)を添加し、固形分39重量%の水性組成物を得た。

【0072】(実施例5) 実施例2で得られた固形分40重量%の水性組成物に、水溶性エポキシ系架橋剤(ナガセ化成工業社製、商品名:デナコールEX-512、固形分100重量%を50重量%に水で希釈)11.4重量部(固形分5.7重量部)を添加し、固形分40重量%の水性組成物を得た。

【0073】(実施例6) 実施例1で得られた固形分40重量%の水性組成物に、レゾール型アルキルフェノール樹脂の水分散体(日本触媒社製、商品名:HRJ10416、固形分53重量%)95.3重量部(固形分50.5重量部)を添加し、固形分42重量%の水性組成物を得た。

【0074】(実施例7) 実施例2で得られた固形分40重量%の水性組成物に、アクリルエマルジョン(旭化成社製、商品名:ポリロンU-154、固形分60重量%)158重量部(固形分95.0重量部)を添加し、固形分45重量%の水性組成物を得た。

【0075】(比較例1) 数平均分子量2000のポリプロピレングリコールジオール(日本油脂社製、商品名:ニッサンユニオールD-2000、OH価=58)100重量部、3-イソシアネートメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート(ヒュルス社製、商品名:ベスタントIPDI)43.1重量部、ジメチロールプロピオン酸6.1重量部(トリメットテクニカルプロダクツ社製、商品名:DMPA、(イソシアネート基/水酸基)の等量比=2.0)、及びメチルエチルケトン37.3重量部を含む混合溶液を、攪拌下で沸点重合し、イソシアネート基の含有量が4.3重量%以下となるようにし、この系に粘度調整のために、メチルエチルケトン62.1重量部と、中和剤としてトリエチルアミン4.6重量部と、ノボラック型アルキルフェノール樹脂溶液(日立化成社製、商品名:ヒタノール1501、軟化点95℃、50重量%メチルエチルケトン溶液)90.0重量部(固形分45.0重量部)を添加した。

【0076】次に、上記反応混合物を室温下で激しく攪拌しつつ、水360重量部を加え、直後に20重量%のエチレンジアミン水溶液27.5重量部(固形分5.5重量部)を加え、さらに1時間室温において攪拌した後、減圧し、脱溶剤し、固形分40重量%の水性組成物を得た。

【0077】(比較例2) 数平均分子量10000のポリプロピレングリコールジオール(旭硝子社製、商品名:プレミノール4010、OH価=11)100重量部、3-イソシアネートメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート(ヒュルス社製、商品名:ベスタントIPDI)21.4重量部、ジメチロールプロピオン酸5.1重量部(トリメットテクニカルプロダクツ社製、商品名:DMPA、(イソシアネート基/水酸基)の等量比=2.0)、及びメチルエチルケトン31.6重量部を含む混合溶液を、攪拌下で沸点重合し、イソシアネート基の含有量が2.6重量%以下となるようにし、ここに粘度調整のために、メチルエチルケトン52.7重量部と、中和剤としてトリエチルアミン3.8重量部とを添加した。

【0078】次に、上記反応混合物を室温下で激しく攪

拌しつつ、水230重量部を加え、直後に20重量%のエチレンジアミン水溶液13.5重量部(固形分2.7重量部)を加え、さらに1時間室温において攪拌した後、減圧し、脱溶剤し、固形分40重量%の水性組成物を得た。

【0079】(比較例3) 比較例1で得られた固形分40重量%の水性組成物に、アジリジン系架橋剤の水分散体(日本触媒社製、商品名:ケミタイトDZ-22E、固形分25重量%)24重量部(固形分6.0重量部)を添加し、固形分39重量%の水性組成物を得た。

【0080】(比較例4) 比較例1で得られた固形分40重量%の水性組成物に、レゾール型アルキルフェノール樹脂の水分散体(日本触媒社製、商品名:HRJ10416、固形分53重量%)113重量部(固形分60.0重量部)を添加し、固形分42重量%の水性組成物を得た。

【0081】(比較例5) 比較例1で得られた固形分40重量%の水性組成物に、アクリルエマルジョン(旭化成社製、商品名:ポリロンU-154、固形分60重量%)166重量部(固形分100重量部)を添加し、固形分45重量%の水性組成物を得た。

【0082】実施例1~7及び比較例1~5で得られた各水性組成物の対フレキシブルボード常態接着力及び対冷間圧延鋼板常態接着力を下記の要領で試験した。結果を下記の表1、表2に示す。

【0083】(1) 対フレキシブルボード常態接着力
得られた水性組成物を帆布及びフレキシブルボード(幅25mm、長さ125mm、厚さ2.5mm)に刷毛塗りにより塗布した。塗布量は、帆布に対しては固形分量100g/m²、フレキシブルボードに対しては固形分量60g/m²とした。水性組成物を塗布した後、80℃の送風乾燥オーブン中で4分間乾燥させた後、圧力60kg/25mmで帆布及びフレキシブルボードの水性組成物塗布面同士をロール圧着し、試験片を作製した。得られた試験片を、23℃で週間養生した後、23℃において50mm/分の引っ張り速度で90度剥離試験を行った。

【0084】(2) 対冷間圧延鋼板常態接着力
得られた水性組成物を、帆布及び冷間圧延鋼板(幅25mm、長さ125mm、厚さ0.8mm)の片面に刷毛塗りにより塗布した。塗布量は、帆布に対しては固形分量100g/m²、冷間圧延鋼板に対しては固形分量60g/m²とした。水性組成物を塗布した帆布及び冷間圧延鋼板を80℃の送風乾燥オーブン中で4分間乾燥させた後、圧力60kg/25mmで帆布及び冷間圧延鋼板の塗布面をロール圧着して試験片を作製した。得られた試験片を23℃で1週間養生した後、23℃で、50mm/分の引っ張り速度で90度剥離試験を行った。

【0085】

【表1】

		〔化合物種〕	実 施 例								
			1	2	3	4	5	6	7		
組	成	3-イソシアネートメチル3, 5, 5-トリ メチルシクロヘキシルイソシアネート) (A)	21.4	18.9	27.4	21.4	18.9	21.4	18.9	
		ポリプロピレングリコールジオール) (C)	100	—	—	100	—	100	—
		・プレミノール4010 (Mn=10000)			—	100	—	—	100	—	
		・プレミノール4019 (Mn=20000)			—	—	—	—	—	—	
		・ユニオールD-2000 (Mn=2000)			—	—	—	—	—	—	
	ポリプロピレングリコールトリオール) (C)	—		—	100	—	—	—	—	
	・プレミノール7005 (Mn=7000)) (B)	5.1	5.0	5.4	5.1	5.0	5.1	5.0	
	ジメチロールプロピオン酸			3.8	3.8	4.1	3.8	3.8	3.8	3.8	
	トリエチルアミン			2.7	2.4	3.4	2.7	2.4	2.7	2.4	
	エチレンジアミン			39.0	—	40.0	39.0	—	39.0	—	
ノボラック型アルキルフェノール樹脂	—	63.0		—	—	63.0	—	63.0			
成	ケトン樹脂	—	—	—	5.0	—	—	—			
	アジリジン架橋剤 (DZ-22B)	—	—	—	—	—	—	—			
	エポキシ架橋剤 (BX-512)	—	—	—	—	5.7	—	—			
	レゾール型アルキルフェノール樹脂水分散体	—	—	—	—	—	50.5	—			
	アクリルエマルジョン	—	—	—	—	—	—	95.0			
フレキシブルボード常態接着力 (kg/25mm)			3.2	3.4	2.9	3.0	3.3	3.2	3.9		
冷間圧延鋼板常態接着力 (kg/25mm)			9.3	8.8	9.9	11.2	10.0	11.6	9.3		

【0086】

* * 【表2】

		化合物種	比較例						
			1	2	3	4	5		
組成	3-イソシアネートメチル3, 5, 5-トリ メチルシクロヘキシルイソシアネート) (A)	43.1	21.4	43.1	43.1	43.1		
			ポリプロピレングリコールジオール) (C)	—	100	—	—	—
					・プレミノール4010 (Mn=10000)	—	—	—	—
					・プレミノール4019 (Mn=20000)	—	—	—	—
					・ユニオールD-2000 (Mn=2000)	100	—	100	100
	ポリプロピレングリコールトリオール) (C)) (B)	—	—	—	—	—	
				・プレミノール7005 (Mn=7000)	—	—	—	—	—
				ジメチロールプロピオン酸	6.1	5.1	6.1	6.1	6.1
				トリエチルアミン	4.6	3.8	4.6	4.6	4.6
				エチレンジアミン	5.5	2.7	5.5	5.5	5.5
成	ノボラック型アルキルフェノール樹脂	ケトン樹脂	45.0	—	45.0	45.0	45.0		
			アジリジン架橋剤 (DZ-22B)	—	—	—	—	—	
			エポキシ架橋剤 (BX-512)	—	—	6.0	—	—	
			レゾール型アルキルフェノール樹脂水分散体	—	—	—	—	—	
			アクリルエマルジョン	—	—	—	60.0	—	
フレキシブルボード常態接着力 (kg/25mm)			1.2	3.0	1.1	1.1	1.4		
冷間圧延鋼板常態接着力 (kg/25mm)			9.1	4.1	10.5	9.9	8.9		

【0087】

【発明の効果】請求項1に記載の発明によれば、分子内に、イオン性基、非イオン性基及び潜在的イオン性基のうち少なくとも1種以上の親水性基を有しかつイソシアネート基と反応し得る活性水素を2個以上有する上記特定の化合物(B)を用いることにより、自己乳化性が与えられ、かつ数平均分子量が上記特定の範囲にあり、か

つイソシアネート基と反応し得る活性水素を2個以上有する化合物(C)が用いられているため、耐水性に優れているだけでなく、凹凸の大きな被着面に対する密着性や接着性に優れたウレタンエマルジョンを提供することが可能となる。

【0088】また、請求項2に記載の発明によれば、上記のように耐水性に優れているだけでなく、無機材料や

多孔質材料等の凹凸の大きな被着面に対する接着性に優れた水性接着剤を容易に提供することができる。

【0089】従って、本発明によれば、水系でありなが

ら、耐水性に優れているだけでなく、広範な用途に適した接着剤、粘着剤、コーティング剤、塗料などを提供することができる。